# **EUROPEAN PATENT OFFICE**

ID-137EP1 EPSR3119/19

# Patent Abstracts of Japan

**PUBLICATION NUMBER** 

: 09328586 <

PUBLICATION DATE

: 22-12-97

APPLICATION DATE

: 11-06-96

APPLICATION NUMBER

: 08149618

APPLICANT: GURANDO POLYMER:KK;

INVENTOR: KAWAGUCHI SEIICHI:

INT.CL.

: C08L 23/12 C08L 23/12 C08L 23/12 B29C 49/00 B29C 49/22 C08K 3/34 C08K 7/14

//(C08L 23/12 , C08L 23:04 , C08L 53:00 , C08L 51:06 ) B29K 23:00 B29L

31:30

TITLE

: POLYPROPYLENE COMPOSITION FOR BLOW MOLDING, BLOW-MOLDED

PRODUCT AND METHOD FOR MOLDING BLOW-MOLDED PRODUCT

ABSTRACT :

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition which can give blow-molded products having rigidity equivalent to that of a conventional ABS resin and can give parisons not suffering from draw-down during blow molding by mixing a propylene homopolymer with a low-density polyethylene and a filler to form a composition having specified properties.

SOLUTION: This composition contains 50-85 pts.wt. propylene homopolymer (AI), 5-30 pts.wt. low-density polyethylene (B) and 10-30 pts.wt. filler (C) (A1+B+C=100 pts.wt.). This has the following properties: (1) the melt flow rate (at 230°C under a load of 2.16kg) is 0.1-2.0g/10min, (2) the melt tension is (at 239°C) is 5-30g, and (3) the density is 0.95-1.15g/cm<sup>3</sup>. It may further contain a propylene block copolymer (A2) and/or a modified polypropylene (D) prepared by grafting an unsaturated carboxylic acid or its derivative onto polypropylene.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-328586

(43)公開日 平成9年(1997)12月22日

(51) Int.Cl. 6		識別記号	<b>庁内整理番号</b>	FΙ						技術表示箇所
COBL	23/12	LCD		C 0 8	3 L 2	3/12		L	CD	
		LCM						L	CM	
		LCN						L	CN	
B 2 9 C	49/00			B 2 9	OC 4	19/00				
	49/22			49/22						
			<b>審查請求</b>	未請求	請求其	頁の数10	OL	(全	8 頁)	最終頁に続く
(21) 出願番号		特職平8-149618		(71)	人類出	596059	945			
						株式会	社グラ	ンド	ポリマー	-
(22)出顧日		平成8年(1996)6			東京都	港区赤	坂八	丁目 5 種	26号	
				(72)	発明者	松浦	智			
						千葉県	市原市	千種	海岸3番	地 株式会社グ
						ランド	ポリマ	一内		
				(72)	発明者	)II 🗆	清			
						千葉県	市原市	千種	海岸3番	野地 株式会社グ
				ļ		ランド	ボリマ	一内		
				(74)	代理人	. 弁理士	: 鈴木	後 (	一郎	
				1						

(54) 【発明の名称】 プロー成形用ポリプロピレン組成物、そのプロー成形体およびそのプロー成形体の成形法

## (57)【要約】

【解決手段】本発明のプロー成形用ポリプロピレン組成物は、プロピレン単独重合体、低密度ポリエチレン、フィラー、および必要に応じプロピレンプロック共重合体、不飽和カルポン酸またはその誘導体でグラフト変性されたポリプロピレンを含有してなり、この組成物は、MFRが0.1~2.0g/10分であり、メルトテンションが5~30gであり、密度が0.95~1.15g/cm²である。本発明のプロー成形体は、この組成物からなる。本発明のプロー成形体の成形方法は、上記組成物を金型温度100℃以上の温度でプロー成形する。

【効果】上記組成物は、軽量で、従来のABS樹脂等と同等の剛性を有するプロ成形体を提供することができ、しかもプロ成形時におけるパリソのドローグがを防止することができる。この組成物は、剛性が高く、かつ肉厚が均一な成形体と提供することができ、大型プロ成形品を製造することができる。本発明のプロー成形体の成形方法によれば、上記のような効果を有する成形体が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】[I] プロピレン単独重合体(A1) 5 0~85重量部と、[II] 低密度ボリエチレン(B) 5~30重量部と、[III] フィラー(C) 10~30 重量部(成分(A1)、(B)および(C)の合計量は 100重量部である)とを含有してなるボリプロピレン 組成物であり、

ポリプロピレン組成物は、(i) メルトフローレート(M FR; ASTM D 1238,230℃,2.16kg荷重)が0.1~2.0g/10分の範囲にあり、(ii)メルトテンション(M T; 230℃)が5~30gの範囲にあり、かつ、(iii) 密度(d; ASTM D 1505 )が0.95~1.15g/cm³の範囲にあることを特徴とするブロー成形用ポリプロピレン組成物。

【請求項2】前記ポリプロピレン組成物中に、プロピレン単独重合体(A1)、低密度ポリエチレン(B)、およびフィラー(C)の他に、プロピレンブロック共重合体(A2)が、プロピレン単独重合体(A1)およびプロピレンブロック共重合体(A2)の合計量100重量%に対して、50重量%以下の量で含まれており、かつ、

プロピレン単独重合体(A1)とプロピレンブロック共重合体(A2)との合計量が、プロピレン単独重合体(A1)、プロピレンブロック共重合体(A2)、低密度ポリエチレン(B)、およびフィラー(C)の合計量100重量部に対して、50~85重量部の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のブロー成形用ポリプロピレン組成物。

【請求項3】前記ブロー成形用ポリプロピレン組成物が、ポリプロピレンに不飽和カルボン酸またはその誘導体をグラフトした変性ポリプロピレン(D)を含有していることを特徴とする請求項1または2に記載のブロー成形用ポリプロピレン組成物。

【請求項4】前記プロピレン単独重合体(A1)は、(i) メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238,230℃, 2.16kg荷重)が0.1~2.0g/10分の範囲にあり、(ii)メルトテンション(MT; 230℃)が3~20gの範囲にあり、前記低密度ポリエチレン(B)は、(i)メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238,190℃, 2.16kg荷重)が0.1~1.0g/10分の範囲にあり、(ii)メルトテンション(MT; 190℃)が15~35gの範囲にあることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のブロー成形用ポリプロピレン組成物。

【請求項5】前記プロピレンブロック共重合体(A 2)は、(i) メルトフローレート (MFR; ASTM D 1238,23 0℃,2.16kg荷重)が0.1~2.0g/10分の範囲にあり、(ii)メルトテンション (MT; 230℃)が3~20gの範囲にあることを特徴とする請求項2に記載のブロー成形用ポリプロピレン組成物。

【請求項6】前記フィラー(C)がタルクであることを

特徴とする請求項1に記載のブロー成形用ポリブロビレン組成物。

【 請求項7 】 前記フィラー(C)がガラス繊維であることを特徴とする請求項1 に記載のブロー成形用ポリプロピレン組成物。

【調求項8】調求項1~7のいずれかに記載のブロー成 形用ボリブロピレン組成物からなることを特徴とするブロー成形体。

【請求項9】請求項1~7のいずれかに記載のブロー成 形用ポリプロピレン組成物からなる層を少なくとも1つ 有することを特徴とする多層ブロー成形体。

【請求項10】請求項1~7のいずれかに記載のブロー成形用ポリプロピレン組成物を、金型温度100℃以上の温度でブロー成形することを特徴とするブロー成形体の成形法。

## 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の技術分野】本発明は、自動車の外装部品、内装部品の用途に用いることができるブロー成形用ポリプロピレン組成物、そのブロー成形体、およびそのブロー成形体の成形法に関する。

#### [0002]

【発明の技術的背景】最近、自動車の中でもRV車が特に市場を賑わしている。RV車等の自動車部品、たとえばスポイラー、バンパーなどは射出成形により製造することができるが、射出成形に使用される金型が非常に高価である。そこで、金型費を大幅に低減することを目的として、射出成形の代わりにブロー成形によりスポイラー、バンパーなどの自動車部品が製造されるようになってきている。

【0003】たとえばスポイラーは、ABS樹脂または ノリル樹脂 [ジェネラルエレクトリック (G.E.) 社のポ リフェニレンオキシドの商標名] をブロー成形した後、 得られた成形体の表面をウレタン樹脂等で塗装して製造 している。これらのブロー成形体の剛性 (曲げ初期弾性 率) は約2,000MPaである。

【0004】しかしながら、ブロー成形法を採用することによって金型費は大幅に低減することができるものの、ABS樹脂、ノリル樹脂IMは非常に高価である。そこで、スポイラー、バンパーなどの自動車部品の大幅なコストダウンを図るために、ABS樹脂、ノリル樹脂IMの代わりに低コストのポリプロピレンを用いることが考えられるが、ブロー成形するためには、パリソンの自重によるドローダウンが生じにくい樹脂材料であることが必要である。

【0005】したがって、従来のABS樹脂等と同等の剛性(曲げ初期弾性率)を有するブロー成形体を提供することができ、しかも、ブロー成形時におけるパリソンのドローダウンを防止できるブロー成形用ポリプロピレン組成物、その成形体およびそのブロー成形体の成形方

法の出現が望まれている。

#### [0006]

【発明の目的】本発明は、従来のABS樹脂等と同等の剛性(曲げ初期弾性率)を有するブロー成形体を提供することができ、しかも、ブロー成形時におけるパリソンのドローダウンを防止できるブロー成形用ポリプロピレン組成物、その成形体およびそのブロー成形体の成形法を提供することを目的としている。

#### [0007]

【発明の概要】本発明に係るブロー成形用ポリプロピレン組成物は、[I] プロピレン単独重合体(A1) 5 0~8 5重量部と、[II] 低密度ポリエチレン(B) 5~3 0重量部と、[III] フィラー(C) 10~30 重量部(成分(A1)、(B)および(C)の合計量は 100重量部である)とを含有してなるポリプロピレン組成物であり、ポリプロピレン組成物は、(i) メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238,230℃,2.16kg荷重)が 0.1~2.0g/10分の範囲にあり、(ii)メルトテンション(MT; 230℃)が5~30gの範囲にあり、かつ、(iii) 密度(d; ASTM D 1505)が 0.95~1.15g/cm³の範囲にあることを特徴としている。

【0008】前記ポリプロピレン組成物中に、プロピレン単独重合体(A1)、低密度ポリエチレン(B)、およびフィラー(C)の他に、プロピレンブロック共重合体(A2)が、プロピレン単独重合体(A1)およびプロピレンブロック共重合体(A2)の合計量100重量%に対して、50重量%以下の量で含まれていてもよい。この場合、プロピレン単独重合体(A1)とプロピレンブロック共重合体(A2)との合計量は、プロピレン単独重合体(A1)、プロピレンブロック共重合体(A2)、低密度ポリエチレン(B)、およびフィラー(C)の合計量100重量部に対して、50~85重量部の範囲にある。

【0009】また、前記ブロー成形用ボリプロピレン組成物中に、ボリプロピレンに不飽和カルボン酸またはその誘導体をグラフトした変性ポリプロピレン(D)を配合することができる。

【0010】前記プロピレン単独重合体(A1)は、 (i) メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238,230℃, 2.16kg荷重)が0.1~2.0g/10分の範囲にあ り、(ii)メルトテンション(MT; 230℃)が3~20 gの範囲にある。

【 O O 1 1 】また、前記低密度ポリエチレン (B) は、(i) メルトフローレート (MFR; ASTM D 1238,190℃, 2.16kg荷重)がO. 1~1. Og/1 O分の範囲にあり、(ii)メルトテンション (MT; 190℃)が15~35gの範囲にある。

【 O O 1 2 】前記プロピレンブロック共重合体 (A 2) は、(i) メルトフローレート (MFR; ASTM D 1238, 23

0℃,2.16kg荷重)が0.1~2.0g/10分の範囲にあり、(ii)メルトテンション (MT; 230℃)が3~20gの範囲にある。

【0013】前記フィラー(C)としては、タルク、ガラス繊維が好ましい。本発明に係るブロー成形体は、上記のような本発明に係るブロー成形用ボリプロピレン組成物からなることを特徴としている。

【0014】また、本発明に係る多層ブロー成形体は、 上記のような本発明に係るブロー成形用ポリプロピレン 組成物からなる層を少なくとも1つ有することを特徴と している。

【0015】本発明に係るブロー成形体の成形法は、上記のような本発明に係るブロー成形用ポリプロピレン組成物を、金型温度100℃以上の温度でブロー成形することを特徴としている。

#### [0016]

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るブロー成形用 ポリプロピレン組成物、そのブロー成形体およびそのブ ロー成形体の成形法について具体的に説明する。

【0017】本発明に係るブロー成形用ポリプロピレン組成物は、プロピレン単独重合体(A1)と、低密度ポリエチレン(B)と、フィラー(C)とを特定の割合で含有している。このポリプロピレン組成物中に、これらの成分の他に、プロピレンブロック共重合体(A2)、変性ポリプロピレン(D)が存在していてもよい。本発明に係るブロー成形用ポリプロピレン組成物は、特定のメルトフローレート(MFR)、メルトテンション(MT)および密度(d)を有している。

# 【0018】<u>プロピレン単独重合体(A1)</u>

本発明で用いられるプロピレン単独重合体(A1)は、メルトフローレート(MFR: ASTM D 1238, 230 $^{\circ}$ C, 2.16 kg荷重)が $0.1 \sim 2.0$  g/10分、好ましくは $0.3 \sim 1.0$  g/10分の範囲にあり、かつ、メルトテンション(MT: 250 $^{\circ}$ C)が $3 \sim 20$  g、好ましくは $5 \sim 15$  gの範囲にある。メルトフローレートおよびメルトテンションが上記範囲内にあるプロピレン単独重合体(A1)を用いると、ブロー成形性が良好なポリプロピレン組成物が得られる。

【0019】メルトテンション(MT)は、溶融させたポリマーを一定速度で延伸した時の応力を測定することにより決定される。すなわち重合体の造粒ペレットを測定試料とし、(株)東洋精機製作所製のMT測定機を用い、樹脂温度230℃、押し出し速度15mm/分、巻き取り速度10~20m/分、ノズル径2.09mm ゆ、ノズル長さ8mmの条件で、メルトテンションの測定が行なわれる。

【0020】このプロピレン単独重合体 (A1) の密度は、通常 $0.890\sim0.920$  g/c m³、好ましくは $0.900\sim0.915$  g/c m³ の範囲にあることが望ましい。

【0021】上記のようなプロビレン単独重合体(A 1)は、従来公知の方法により製造することができる。 プロピレンブロック共重合体(A2)が使用されない場合、プロピレン単独重合体(A1)は、プロビレン単独 重合体(A1)、低密度ポリエチレン(B)およびフィ ラー(C)の合計量100重量部に対して、50~85 重量部、好ましくは55~75重量部、さらに好ましく は60~70重量部の削合で用いられる。

【0022】また、プロピレンブロック共重合体(A2)が使用される場合、プロピレン単独重合体(A1)およびプロピレンブロック共重合体(A2)の合計量100重量%に対して、35重量%以上、好ましくは40~99重量%、さらに好ましくは50~90重量%の割合で用いられる。この場合、プロピレン単独重合体(A1)およびプロピレン単独重合体(A1)およびプロピレン 単独重合体(A1)、プロピレンブロック共重合体(A2)の合計量は、プロピレン 単独重合体(A1)、プロピレンブロック共重合体(A2)、低密度ポリエチレン(B)およびフィラー(C)の合計量100重量部に対して、50~85重量部、好ましくは55~75重量部、さらに好ましくは60~70重量部の範囲にある。

【0023】プロピレンブロック共重合体 (A2) 本発明で必要に応じて用いられるプロピレンブロック共重合体 (A2)としては、プロピレンと炭素原子数2、4~20のα-オレフィンとからなるブロック共重合体、またはプロピレンとエチレンと他のα-オレフィンとからなるブロック共重合体などが挙げられる。

【0024】上記α-オレフィンとしては、具体的には、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ベンテン、4-メチル-1-ベンテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、1-ヘプテン、メチル-1-ベンテン、ジメチル-1-ベンテン、トリメチル-1-ブテン、エチル-1-ペンテン、1-オクテン、メチル-1-ペンテン、エチル-1-ヘキセン、トリメチル-1-ペンテン、エチル-1-ベキセン、メチルエチル-1-ペンテン、ジエチル-1-ブテン、プロピル-1-ペンテン、1-デセン、メチル-1-ノネン、ジメチル-1-オクテン、メチルエチル-1-ヘプテン、エチル-1-オクテン、メチルエチル-1-ヘプテン、ジエチル-1-ヘキセン、1-ドデセン、1-ヘキサドデセンなどが挙げられる。

【0025】これらの $\alpha$ - オレフィンは、単独で、または2種以上組み合わせて用いることができる。本発明で用いられるプロピレンブロック共重合体(A2)は、メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238,230 $^{\circ}$ C,2.16kg 荷重)が0.1 $^{\circ}$ 2.0g/10f3、好ましくは0.3 $^{\circ}$ 1.0f7、好ましくは0.3 $^{\circ}$ 1.0f7、が3 $^{\circ}$ 20f7、が3 $^{\circ}$ 20f7、が3 $^{\circ}$ 20f7、好ましくは5 $^{\circ}$ 1、5f7の範囲にある。

【0026】メルトフローレートおよびメルトテンショ

ンが上記範囲内にあるプロビレンブロック共重合体(A2)を用いると、プロー成形性が良好なポリプロピレン 組成物が得られる。

【0027】このプロピレンブロック共重合体(A2)のメルトテンション(MT)の測定方法は、上述したプロピレン単独重合体(A1)のメルトテンション(MT)の測定方法と同じである。

【0028】このプロピレンブロック共重合体 (A2) の密度は、通常 $0.890\sim0.920$  g/c m³、好ましくは $0.900\sim0.915$  g/c m³ の範囲にあることが望ましい。

【0029】上記のようなプロピレンブロック共重合体 (A2)は、従来公知の方法により製造することができ る。プロピレンブロック共重合体(A2)は、プロピレ ン単独重合体(A1)およびプロピレンブロック共重合 体(A2)の合計量100重量%に対して、65重量% 以下、好ましくは1~60重量%、さらに好ましくは1 0~50重量%の割合で用いられる。この場合、プロピ レン単独重合体(A1)およびプロピレンブロック共重 合体(A2)の合計量は、プロピレン単独重合体(A 1)、プロピレンブロック共重合体(A2)、低密度ポ リエチレン (B) およびフィラー (C) の合計量100 重量部に対して、50~85重量部、好ましくは50~ 75重量部、さらに好ましくは60~70重量部の範囲 にある。プロピレンブロック共重合体(A2)を上記の ような割合で用いると、耐衝撃性に優れたブロー成形体 を得ることができる。

【0030】低密度ポリエチレン(B)

本発明で用いられる低密度ポリエチレン(B)は、エチレン単独重合体またはエチレンと炭素原子数3~20のα-オレフィンとの共重合体であって、密度が0.925g/cm<sup>3</sup>以下、好ましくは0.917~0.922g/cm<sup>3</sup>の範囲にあることが望ましい。

【0031】上記α-オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ベンテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、1-ヘプテン、メチル-1-ヘキセン、ジメチル-1-ペンテン、トリメチル-1-ブテン、エチル-1-ペンテン、1-オクテン、メチル-1-ペンテン、ジメチル-1-ヘキセン、トリメチル-1-ペンテン、エチル-1-ベンテン、プロピル-1-ペンテン、1-デセン、メチルー1-ノネン、ジメチル-1-オクテン、トリメチル-1-ヘプテン、エチル-1-オクテン、メチルエチル-1-ヘプテン、ジエチル-1-オクテン、メチルエチル-1-ヘプテン、ジエチル-1-ヘキセン、1-ドデセン、1-ヘキサドデセンなどが挙げられる。

【0032】これらのα-オレフィンは、単独で、または2種以上組み合わせて用いることができる。本発明で用いられる低密度ポリエチレン(B)は、メルトフロー

レート (MFR; ASTM D 1238,190℃,2.16kg荷重)が 0.1~1.0g/10分、好ましくは0.2~0.5 g/10分の範囲にある。

【0033】また、この低密度ポリエチレン(B)のメルトテンション(MT; 190℃)は、15~35g、好ましくは25~30gの範囲にある。この低密度ポリエチレン(B)のメルトテンション(MT)の測定方法は、上述したプロピレン単独重合体(A1)のメルトテンション(MT)の測定方法と同じである。ただし、樹脂温度は190℃である。

【0034】上記のような低密度ポリエチレン(B)は、従来公知の方法、たとえば高圧法により製造することができる。また、メタロセン触媒を用いて前記の物性を持つよう製造することもできる。

【0035】低密度ポリエチレン(B)は、プロピレン単独重合体(A1)、低密度ポリエチレン(B)およびフィラー(C)の合計量、またはプロピレン単独重合体(A1)、プロピレンブロック共重合体(A2)、低密度ポリエチレン(B)およびフィラー(C)の合計量100重量部に対して、5~30重量部、好ましくは7~25重量部、さらに好ましくは10~20重量部の割合で用いられる。

【0036】本発明においては、ブロー成形体の剛性を高めるためにフィラー(C)を使用するが、このフィラー(C)の使用により、ブロー成形時にパリソンのドローダウンが起こり易い。しかしながら、本発明においては、フィラー(C)とともに、低密度ポリエチレン(B)を上記のような割合で用いるため、ブロー成形時におけるパリソンのドローダウンを防止することができ

## 【0037】<u>フィラー(</u>C)

る。

本発明で用いられるフィラー(C)は、用途により適宜 選択されるが、自動車の外装部品の場合、平均粒径 1 .  $0\sim3$  .  $0\mu$ mのタルクが好ましく、また内装部品の場合、長さ  $4\sim10$  mm及び直径  $10\sim20$   $\mu$ mのガラス 繊維が好ましい。

【0038】フィラー(C)は、プロピレン単独重合体(A1)、低密度ボリエチレン(B)およびフィラー(C)の合計量、またはプロピレン単独重合体(A1)、プロピレンブロック共重合体(A2)、低密度ボリエチレン(B)およびフィラー(C)の合計量100重量部に対して、10~30重量部、好ましくは15~25重量部の割合で用いられる。フィラー(C)を上記のような割合で用いると、ブロー成形体の剛性(曲げ初期弾性率)を向上させることができる。タルク等のフィラーを用いない場合、得られるブロー成形体は、曲げ初期弾性率が約1、000~約1、500MPaで剛性が低い。

【0039】<u>変性ポリプロピレン(D)</u> 本発明に係るブロー成形用ポリプロピレン組成物中に、 ポリプロピレンに不飽和カルボン酸またはその誘導体をグラフトした変性ポリプロピレン(D)を配合してもよい。ブロー成形体において、パーティングライン(parting line)形成部分が薄厚で強度が弱い場合、このような変性ポリプロピレン(D)をブロー成形用ポリプロピレン組成物中に配合して強度アップすることが好ましい

【0040】本発明で用いられる変性ポリプロピレン (D)は、プロピレンの単独重合体またはプロピレンと エチレンまたは炭素原子数4~20のα-オレフィンと の共重合体であって、不飽和カルボン酸またはその誘導体でグラフト変性されている。

【0041】グラフト変性ポリプロピレンの原料となるポリプロピレンとしては、具体的には、プロピレン単独重合体、プロピレン・エチレンランダム共重合体、プロピレン・1-ブテンランダム共重合体などが挙げられる。

【0042】上記不飽和カルボン酸としては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマール酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸およびナジック酸 TM (エンドシス- ビシクロ[2,2,1]へプト-5- エン-2,3-ジカルボン酸) などの不飽和カルボン酸が挙げられる

【0043】また、不飽和カルボン酸の誘導体としては、たとえば上記不飽和カルボン酸の酸ハライド化合物、アミド化合物、イミド化合物、酸無水物およびエステル化合物などを挙げることができる。具体的には、塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチルおよびグリシジルマレエートなどが例示される。これらの中では、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が好適であり、特にマレイン酸、ナジック酸IMまたはこれらの酸無水物が好適である。

【0044】本発明におけるグラフト変性とは、不飽和 カルボン酸またはその誘導体がポリプロピレンにグラフ ト重合されることをいい、ポリプロピレンと不飽和カル ボン酸またはその誘導体とを例えばラジカル開始剤の存 在下に加熱する等の方法によって製造することができ る。

【0045】上記ラジカル開始剤としては、有機過酸化物、アゾ化合物などが用いられる。ラジカル開始剤は、上記ポリプロピレン100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.05~8重量部の割合で用いられる。

【0046】本発明におけるグラフト変性は、従来公知の方法にて行なうことができる。たとえば、ポリプロピレンと不飽和カルボン酸またはその誘導体とをラジカル開始剤の存在下にて溶融混練する方法、ポリプロピレンの有機溶媒溶液に不飽和カルボン酸またはその誘導体と

ラジカル開始剤を添加して加熱する方法などが挙げられる。 る。

【0047】上記のような方法で製造されたグラフト変性ポリプロピレンにおける不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト量は、グラフト変性前のポリプロピレン100重量%に対して0.5~10重量%、好ましくは1~5重量%、さらに好ましくは2~4重量%である。

【0048】このグラフト量は、赤外吸光分析法により 求めることができる。また、この変性ボリプロピレン (D)の135℃デカリン中で測定される極限粘度 [n]は、通常0.2~0.5d1/g、好ましくは 0.3~0.5d1/gの範囲にある。

【 0 0 4 9 】変性ポリプロビレン ( D ) は、必要に応じて、プロー成形用ポリプロピレン組成物全体100重量%に対して、0.1~5重量%、好ましくは0.5~2重量%の割合で用いられる。そして組成物中に占める不飽和カルボン酸またはその誘導体の量は、0.001~0.5重量%、特に0.01~0.1重量%になるよう調製することが望ましい。

【0050】<u>プロー成形用ポリプロピレン組成物</u>本発明に係るプロー成形用ポリプロピレン組成物は、上述したような諸成分からなり、(i) メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238,230℃,2.16kg荷重)が0.1~2.0g/10分、好ましくは0.3~1.0g/10分の範囲にあり、(ii)メルトテンション(MT; 230℃)が5~30g、好ましくは10~20gの範囲にあり、かつ、(iii) 密度(d; ASTM D 1505)が0.95~1.15g/cm²、好ましくは1.000~1.100g/cm²の範囲にある。

【0051】この組成物のメルトテンション(MT)の 測定方法は、上述したプロピレン単独重合体(A1)の メルトテンション(MT)の測定方法と同じである。上 記のようなメルトフローレート、メルトテンションおよ び密度を有する、本発明に係るブロー成形用ポリプロピ レン組成物は、従来のABS樹脂等と同等の剛性(曲げ 初期弾性率)を有するブロー成形体を提供することがで き、しかも、ブロー成形時におけるパリソンのドローダ ウンを防止することができる。

【0052】ブロー成形用ポリプロピレン組成物の調製本発明に係るブロー成形用ポリプロピレン組成物は、上述したプロピレン単独重合体(A1)、低密度ポリエチレン(B)、フィラー(C)、および必要に応じプロピレンブロック共重合体(A2)、変性ポリプロピレン(D)を上述した割合で溶融混練することにより調製することができる。

【0053】上記混練は、たとえば一軸押出機、二軸押出機、二軸混練機、バンバリーミキサー、ロールなどの 混練装置を用いて行なうことができる。この組成物を製 造するには、上述した成分を上述した特定の組成割合に なるように、通常のボリプロピレン組成物の分野において実施されている混合方法を適用して均一になるように 混合すれば良い。

【0054】この際、同時に全組成成分を混合してもよく、また、組成成分の一部をあらかじめ混合して、いわゆるマスターバッチを製造し、このマスターバッチと残りの組成成分を混合してもよい。

【0055】また、木発明に係るブロー成形用ポリプロ ピレン組成物中に、成形体の物性を損なわない範囲で、 各種添加剤を配合することもできる。このような添加剤 としては、具体的には、フェノール系、イオウ系、リン 系等の酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤、滑剤、 帯電防止剤、顔料、分散剤、可塑剤、難燃剤、核剤など を挙げることができる。

【0056】ブロー成形体

本発明に係るブロー成形体は、上述したような本発明に 係るブロー成形用ポリプロピレン組成物からなる。

【0057】本発明に係るブロー成形体は、カーボンブラック等の顔料を配合した、本発明に係るブロー成形用ポリプロピレン組成物を用いて製造すれば、ウレタン樹脂塗料、メラミン樹脂塗料等を用いて塗装する必要はない

【0058】また、本発明に係るブロー成形体の表面に、イソプロピルアルコールによる処理およびプライマー処理を施した後、ウレタン樹脂塗料、メラミン樹脂塗料等を用いて塗装することにより、ブロー成形体の塗装品を得ることができる。

【0059】本発明に係るブロー成形体は、ブロー成形法により調製されるが、ブロー成形法には、各種方法があり、押出ブロー成形法、2段ブロー成形法に大別される。本発明においては、特に押出ブロー成形法が好ましく採用される。ブロー成形法については、後述する。

【0060】多層ブロー成形体

本発明に係る多層ブロー成形体は、上述した本発明に係るブロー成形用ポリプロピレン組成物からなる層を少な くとも1つ有する。

【0061】本発明に係る多層ブロー成形体の例としては、外層として高結晶性ポリプロピレンと顔料とを含有してなる組成物で形成された着色層と、内層として本発明に係るブロー成形用ポリプロピレン組成物で形成された層とからなる2層構造のブロー成形体などが挙げられる。

【0062】上記の高結晶性ポリプロピレンは、たとえば従来ブロー成形材料として使用されているポリプロピレンであって、X線回折法により測定した結晶化度が55%以上であるポリプロピレンが挙げられる。

【0063】上記の顔料としては、ポリプロピレンに通常配合される、従来公知の無機または有機顔料を使用することができる。上記の2層構造のブロー成形体は、外層が着色層であるため、特に塗装する必要はなく、塗装

コストを省くことができる。

【0064】このような多層ブロー成形体の成形法については、後述する。

## ブロー成形法

ブロー成形法は、およそ次のような工程を採る。

(i) 熱可塑性樹脂を加熱溶融してダイから縦方向にパイプまたはシート状に押し出した後、押し出されたパリソンが十分長くなったとき金型を閉じ、溶融樹脂のパイプを閉め切り、(ii)次いで、ダイの中央上部、あるいは金型からパリソン軸に直角方向に貫入させた中空針等から空気を吹き込んでパリソンを膨張させてパリソン(樹脂)を金型の内面に密着させ、冷却するのを待って金型を開き、成形体を取り出す。

【0065】ブロー成形機は、構造的には、溶融樹脂の押出部と、空気の吹込装置と、金型とから構成されている。本発明に係るブロー成形体の成形法は、上述したような本発明に係るブロー成形用ポリプロピレン組成物を、金型温度100℃以上の温度でブロー成形することを特徴としている。

【0066】ブロー成形体表面にシボ模様などの凹凸模様を形成する場合、金型温度は100℃以上、好ましくは約110~約115℃である。本発明に係るブロー成形用ポリプロピレン組成物をブロー成形する際、金型温度を約110~約115℃にすると、得られるブロー成形体表面に凹凸模様を綺麗に転写することができる。また、ブロー成形体表面にシボ模様などの凹凸模様を形成しない場合、金型温度は150℃前後である。金型温度を150℃前後にすると、外観に優れたブロー成形体が得られる

【0067】本発明に係るポリプロピレン組成物のブロー成形時の温度(成形温度)は、通常170~280 ℃、好ましくは190~240℃である。また、吸込空気圧力は、1~10kg/cm³、好ましくは5~7kg/cm³である。

【0068】従来、ブロー成形材料として一般的に使用されているポリプロピレンは、通常ブロー成形温度は190~240℃であり、金型温度は20~60℃である。ところで、ブロー成形法には、2台の押出機を用い、2種の溶融樹脂をダイ内部で融着し、2重のパリソンとして中空品(多層ブロー成形体)を成形する方法がある。上述した本発明に係る多層ブロー成形体は、このような成形法により製造することができる。

【0069】本発明においては、これらのブロー成形法 で、金型を100℃以上、特に100~165℃の温度 に加熱して使用する。

# [0070]

【発明の効果】本発明に係るブロー成形用ポリプロピレン組成物は、従来のABS樹脂、ノリル樹脂™と同等の剛性(曲げ初期弾性率)を有するブロー成形体を提供することができ、しかも、ブロー成形時におけるパリソン

のドローダウンを防止することができる。また、本発明 に係るブロー成形用ポリプロピレン組成物は、剛性が高 く、かつ、肉厚が均一な成形体を提供することができ、 大型ブロー成形品を製造することができる。

【0071】本発明に係るブロー成形体は、上記のような本発明に係るポリプロピレン組成物からなるので、軽量で、従来のABS樹脂等と同等の剛性(曲げ初期弾性率)を有し、しかも、従来のABS樹脂等のブロー成形体に比べ、コストを大幅に低減することができる。

【0072】本発明に係るブロー成形体の成形法によれば、金型に施されたシボ模様などの凹凸模様をブロー成形体に綺麗に転写することができ、また、凹凸模様が施されていない金型を用いれば、外観に優れたブロー成形体が得られる。

【0073】上記のような効果を有する、本発明に係る ブロー成形用ポリプロピレン組成物は、自動車のスポイ ラー、バンパー、フロントスカート、サイドマッドガー ド、グリルガード、サイドモール等の外装部品、コンソ ールボックス、グローボックス、パッケージトレー等の 内装部品などの用途に好適に用いることができる。

#### [0074]

【実施例】次に、本発明を実施例により説明するが、本 発明は、これらの実施例に限定されるものではない。 【0075】

【実施例1】まず、MFR(ASTM D 1238,230℃.2.16kg 荷重)が0.5g/10分であり、MT(230℃)が6.4gであり、密度が0.910g/cm³であるプロピレン単独重合体32重量部と、MFR(ASTM D 1238,230℃.2.16kg荷重)が0.5g/10分であり、MT(230℃)が9.8gであり、プロピレン含量が80モル%であり、密度が0.910g/cm³であるプロピレン・エチレンブロック共重合体32重量部と、MFR(ASTM D 1238,190℃,2.16kg荷重)が0.3g/10分であり、MT(190℃)が24gであり、密度が0.920g/cm³である低密度ボリエチレン(ホモボリマー)15重量部と、平均粒径が1.5μmであるタルク15重量部とを、一軸押出機を用いて、樹脂温度230℃で混練してポリプロピレン組成物を調製した。

【0076】得られたポリプロビレン組成物は、MFR (ASTM D 1238,230℃,2.16kg荷重)が0.46g/10 分であり、MT(230℃)が11gであり、密度が1. 05g/cm³であった。

【0077】次いで、このポリプロピレン組成物を、上述したような押出ブロー成形法により、下記の成形条件でブロー成形し、肉厚3mmの均一な単層ブロー成形体を得た。

# <ブロー成形条件>

ポリプロピレン組成物の成形温度:210℃

金型温度:115℃

ブロー圧: 5~7kg/cm²

【0078】上記のようにして得られた単層プロー成形体について、引張試験、曲げ試験、硬き試験、荷重たわみ温度試験およびアイゾット衝撃試験を下配の方法に従って行なった。

## <試験方法>

## (1) 引張試験

引張試験は、ASTM D638に従って行ない、引張強度、引張破断点伸びを求めた。試験片は、ASTMIV 号ダンベル試験片とした。

#### (2)曲げ試験

曲げ試験は、ASTM D790に従って行ない、曲げ 降伏点強度、曲げ初期弾性率を求めた。

#### (3)硬さ試験

硬さ試験は、ASTM D785(スケールR)に従って、ロックウェル硬さ(HRR)を求めた。

## (4)荷重たわみ温度試験

荷重たわみ温度試験は、ASTM D648(荷重4.

Gkg/cm²)に従って行ない、熱変形温度を求めた。 結果を第1表に示す。

## [0079]

【比較例1】実施例1において、プロピレン単独重合体、プロピレン・エチレンブロック共重合体および低密度ボリエチレンの配合量をそれぞれ50重量部、34重量部、16重量部(これらの成分の合計量は100重量部)に変更し、タルクを用いなかった以外は、実施例1と同様にして、ボリプロピレン組成物を調製し、さらにそのブロー成形体塗装品を調製した。

【 O O S O 】得られたポリプロピレン組成物は、MFR (ASTM D 1238,230℃,2.16kg荷重)が O . 5 O g / 1 O 分であり、MT (230℃ )が 1 O g であり、密度が O . 9 1 g / c m<sup>3</sup> であった。

【0081】結果を第1表に示す。

[0082]

【表1】

第1表

	単位	実施例 1	比較例1	
ポリプロピレン組成物			1	
メルトフローレート	g/10 <del>5}</del>	D. <b>4</b> 6	0. 50	
メルトテンション	9	11	10	
密度	g/cm³	1. 05	0. 91	
ブロー成形体				
引張強度	МРа	35. 0	27. 0	
引張破断点伸び	%	95	500	
曲げ降伏点強度	MPa	43. 2	30. 0	
曲げ初期弾性率	MPa	2200	1130	
表面硬度(ロックウェル硬さ)	スケー4 R	75	70	
熱変形温度	°C	127	100	
荷重 4.6kg/cm²				

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>		識別記号	庁内整理番号	FΙ			技術表示箇所
C08K	3/34	KEF		C08K	3/34	KEF	
	7/14	KFT			7/14	KFT	
//(C08L	23/12						
	23:04						
	53:00						
	51:06)						
B29K	23:00						
B29L	31:30						
	31:58						